

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-936

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/06			B 0 1 J 31/06	M
2/00			2/00	B
32/00			32/00	
B 0 5 D 1/18			B 0 5 D 1/18	
7/00			7/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-171415

(22) 出願日 平成7年(1995)6月13日

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72) 発明者 渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地8

(72) 発明者 原 範明

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属  
工業株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン被覆カーボン担体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来のポリオレフィン被覆カーボン担体の製造では、得られたカーボン担体の乾燥に加熱乾燥を使用するため、粒子の凝集が進行し、得られる電極の電極特性が低下してしまうという欠点があった。本発明は、溶媒を使用して電極粒子を製造する際に、粒子の凝集を進行させることなく、均一組成の小径の電極粒子を調製できる方法を提供することを目的とする。

【構成】 ポリオレフィンとカーボン担体を、該ポリオレフィンを溶媒和できる溶媒中で混合し、冷却後、噴霧乾燥により前記溶媒を除去して前記カーボン担体上にポリオレフィンの均一被膜を形成する。溶媒和により形成される実質的なポリオレフィンの最小単位が噴霧乾燥によりそのまま維持されてカーボン担体上に均一で粒径の細かい状態で担持される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィンとカーボン担体を、該ポリオレフィンを溶媒とできる溶媒中で、ポリオレフィンの融点以上で混合し、冷却後、噴霧乾燥により前記溶媒を除去し、前記カーボン担体上にポリオレフィンの均一被膜を形成することを特徴とするポリオレフィン被覆カーボン担体の製造方法。

【請求項 2】 ポリオレフィン被覆カーボン担体の粒径が  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、噴霧温度が  $60 \sim 160^\circ\text{C}$ 、噴霧圧力が  $0.5 \sim 1.5 \text{ kg/cm}^2$ 、有機溶媒の沸点が  $160^\circ\text{C}$  以下である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 溶媒が、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘプタン、ジオキサン又はクロロホルムである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 ポリオレフィンとカーボン担体を、該ポリオレフィンを溶媒とできる溶媒中で、ポリオレフィンの融点以上で混合し、冷却後、噴霧乾燥により前記溶媒を除去して前記カーボン担体上にポリオレフィンの均一被膜を形成し、更に該ポリオレフィンをフッ素ガス雰囲気中でフッ素化し、フッ素化ポリオレフィンに変換することを特徴とするフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体の製造方法。

【請求項 5】 ポリオレフィンとカーボン担体を、該ポリオレフィンを溶媒とできる溶媒中で、ポリオレフィンの融点以上で混合し、冷却後、噴霧乾燥により前記溶媒を除去して前記カーボン担体上にポリオレフィンの均一被膜を形成し、更に該ポリオレフィンをフッ素ガス雰囲気中でフッ素化し、フッ素化ポリオレフィンに変換し、該フッ素化されたポリオレフィン被覆カーボン担体を触媒層及び／又はガス拡散層の構成粒子としてガス拡散電極を構成することを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リン酸型燃料電池などの電気化学セルのネットワーク基材であるフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体の中間体として有用なポリオレフィン被覆カーボン担体の製造方法、及び該カーボン担体を使用するフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体及びガス拡散電極の製造方法に関し、より詳細には前記被覆をより均一に形成できる前記カーボン担体等の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及び問題点】 触媒層と該触媒層に接するガス拡散層から成る燃料電池等の電気化学セルの該ガス拡散層は、例えばカーボンブラック等と撥水性のポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE という）の微粉末の混合物を塗布又は圧着するなどした後、あるいはカーボンペーパーに PTFE を付着シタした後、使用されている。しかしガス拡散層は、長時間に渡ってガス供給能を

維持するために多量の PTFE を必要とし、その結果カーボンブラック粒子間の細孔が前記 PTFE により閉塞されてガス供給能の低下を招き、その結果電池などに使用した場合に能力低下を来すことがある。

【0003】 他方前記触媒層はガス流通路と電解液流通路としての機能を有し、前記ガス拡散層から供給される反応ガスは前記触媒層中のガス流通路内を拡散し、これと接する電解液中に溶解して該電解液中の触媒上で電極反応を行なうようになっている。しかし触媒層中にも長時間運転により前記ガス流通路中に電解液が浸入してガス供給能が低下すると、電池性能の極端な低下を招来する。これを回避すべく撥水剤の量を増加させると触媒層中に電解液が入りにくくなり、触媒が反応に関与できなくなつて、やはり電池性能の低下を来すことになる。

【0004】 これらの欠点を解消するために本出願人らは、カーボンブラック（CB）担体等の表面に、ポリエチレン（PE）等の高分子化合物分散液を含浸担持し、溶媒を揮発した後に、前記高分子化合物をフッ素化して、前記担体をフッ素化高分子化合物で被覆する方法を提案した（特開平 2-298523 号公報）。この方法は、撥水処理されたカーボンブラック担体の製造方法として優れているが、高分子化合物を溶解して完全に均一な分散液とすることは比較的困難であり、しかも分散液中のポリエチレン粒子がそれ程細かくできないために、結果的に PE/CB の表面の被覆が不均一になったりするという欠点がある。前記担体上に生成するフッ素化高分子化合物層を更に均一に薄膜化できると、より以上の活性を有する電池等を製造することが可能になる。

【0005】 この他に本出願人らは、ポリエチレンの微粒子とカーボンブラック粒子を均一に混合し、熱処理することにより、ポリエチレンを溶融し、担体表面に拡散させた後、フッ素化する方法も提案した（特願平 5-80228 号）。しかしこの方法は、ポリエチレン粒子と担体との接触が点接触であり、加熱により溶融したポリエチレンが担体上を広がるにしても完全に均一には分散せず、条件によっては担体表面の一部がポリエチレンで被覆されなかったり、凹凸が生じたりする欠点がある。

【0006】 本出願人らは、更にこの欠点を解消するために、つまりフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体の前駆体であるポリオレフィン被覆カーボン担体のポリオレフィン被覆をより均一に分散し形成するために、ポリオレフィンとカーボン担体を、該ポリオレフィンを溶媒とできる溶媒中で、ポリオレフィンの融点以上で混合し、その後急冷することにより、ポリオレフィンを微細状態で前記カーボン担体上に担持する方法を提案した（特願平 6-332459 号）。この方法により従来のポリオレフィン被覆カーボン担体より均一で粒径の細かいポリオレフィン被覆カーボン担体が製造できるが、このカーボン担体も完全に満足できる性能を有するわけではなく更に性能の高いポリオレフィン被覆カーボン担体が要請さ

れている。

【0007】

【発明の目的】本発明はこの要請に応えるもので、従来技術により得られるポリオレフィン被覆カーボン担体よりも更に粒径が細かく均一な粒径分布を有するポリオレフィンが被覆されたカーボン担体の製造方法を提供することも目的とする。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明は、ポリオレフィンとカーボン担体を、該ポリオレフィンを溶媒和できる溶媒中で、ポリオレフィンの融点以上で混合し、冷却後、噴霧乾燥により前記溶媒を除去し、前記カーボン担体上にポリオレフィンの均一被膜を形成することによるポリオレフィン被覆カーボン担体の製造方法であり、このようにして製造されたポリオレフィン被覆カーボン担体はポリオレフィンをフッ素化してフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体を製造しても良く、更に該フッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体はガス拡散電極の電極材料として使用できる。

【0009】以下、本発明の詳細について説明する。本発明では前述の従来技術のカーボン担体とポリオレフィンの接触点が少ないことによる均一化の抑制を回避するために、前記カーボン担体とポリオレフィンとの初期の接触段階で該ポリオレフィン粒子をできる限り小さくして前記接触点を増加させ、最終的なポリオレフィンの分布を、より均一な薄膜状とするとともに、カーボン担体の凝集や粒子成長を招きやすい加熱乾燥に代えて噴霧乾燥を採用する。本発明で利用できるカーボン担体として、カーボンブラック、活性炭、無定形炭素等の炭素単体があり、カーボンブラックを使用することが望ましい。

【0010】本発明で利用できるポリオレフィンとして比較的分子量が小さく流動性の失われていないポリエチレンやポリプロピレン等があり、ポリエチレンを使用することが望ましい。ポリオレフィンの微細化のために、本発明では、ポリオレフィンを溶媒中で溶媒和させる。完全に溶媒和した状態のポリオレフィン特にポリエチレンは、ほぼ単繊維状に溶媒中に存在し、該単繊維の状態が事実上ポリオレフィンの最小存在単位と考えられる。従ってこの状態のままポリオレフィンをカーボン担体上に析出させると、最も微細で均一に分散したポリオレフィン被覆カーボン担体が製造できることになる。

【0011】該ポリオレフィンを溶媒和できる溶媒としては、ポリオレフィンの種類によっても異なるが、例えばポリエチレンの場合には、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタン、ジオキサン及びクロロホルム等がある。この溶媒中にポリエチレン等のポリオレフィンとカーボン担体を投入し、ポリオレフィンの融点以上の高温及び溶媒の沸騰を防止するための高圧（溶媒の種類にもよるが、通常は3.5～30 kg/cm<sup>2</sup>）下で、熱処理す

るとポリオレフィンがほぼ完全に溶媒和される（勿論、この熱処理温度は溶媒の臨界温度以下に抑えなければならない、例えばポリエチレンの場合その融点である110℃から臨界温度235℃の間で熱処理を行なう）。

【0012】次いでこの溶媒和したポリオレフィンとカーボン担体の混合溶液を冷却、好ましくは水冷やコンデンサ中への投入などの手法により急冷すると、溶媒和したポリオレフィンが近接するカーボン担体上へ微細な状態を維持したまま析出する。前述の溶媒和したポリオレフィンが最小存在単位であるため、カーボン担体上に析出した溶媒和したポリオレフィンも最小の存在単位であり、従って最大の接触点を有し、その後の溶融によりポリオレフィンがカーボン担体上を拡散して生ずるポリオレフィン薄膜は最大限の均一性を有している。

【0013】しかしながらこれらのポリオレフィンは相互に絡み合った状態にありこのまま加熱乾燥すると、加えられる熱のため単繊維状のポリオレフィンがこのまま凝集しあるいは粒子が成長して硬化し、以降の粉碎工程等で粒度がばらつき均一なカーボン担体粒子を得にくくなる。従って本発明では、前述の最も微細で均一に分散したポリオレフィン被覆カーボン担体を冷却後、濾過し加熱乾燥するのではなく、溶媒に懸濁したポリオレフィン被覆カーボン担体を噴霧乾燥することにより溶媒を除去する。この噴霧乾燥とはノズル等の細径部を溶媒に懸濁した粒子を比較的高速で噴霧させることにより前記溶媒を蒸発させて乾燥するもので、前記ポリオレフィンの凝集や粒子成長がなく均一で細かいポリオレフィン被覆カーボン担体が得られる。

【0014】前記噴霧は窒素ガス等の不活性ガスを用いてスプレーすれば良く、つまりポリオレフィン被覆カーボン担体の有機溶媒懸濁液をノズル等の小径の通路を比較的高速で通過させる。この際に前記ノズルは径が小さいため前記有機溶媒は微細な液滴として通過する。従って前記カーボン担体は凝集状態ではなく比較的小さいクラスター状として通過する。その際に随伴される個々の液滴を構成する有機溶媒量も少なく、ノズルから噴霧されることにより容易に揮発し、特別な乾燥処理を行うことなく有機溶媒は除去され、カーボン担体が凝集することが殆どない。

【0015】前記ノズルの径は0.1～2mm程度とし、このノズル内を1～10g/分程度の割合で前記懸濁液が通過するような圧力、好ましくは0.5～1.5 kg/cm<sup>2</sup>を印加する。又ノズルの入口側を比較的高温例えば60～160℃とし、前記有機溶媒懸濁液をノズルを通して常温の大気又は窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中に放散させることにより有機溶媒を揮発させると特に乾燥操作を行うことなく、つまりノズルを通過させるのみでカーボン担体粒子の調製操作と乾燥操作を同時に行うことができる。このように調製された粒子の粒径は1～50μmとなるようにすることが望ましい。

【0016】このように製造したポリオレフィン被覆カーボン担体は、必要に応じてフッ素化することによりフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体に変換される。該変換は従来技術に従って行なえば良く、例えば不活性ガスで希釈したフッ素ガス雰囲気中に前記ポリオレフィン被覆カーボン担体を位置させるだけでフッ素化反応が進行する。勿論若干加熱して反応速度を上昇させることも可能である。このフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体は、前述のポリオレフィン被覆カーボン担体と同様にフッ素化ポリオレフィン薄膜が最大限の均一性を有している。従って該フッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体を濾過転写法又は該担体をペースト化して印刷する方法等の湿式法、又はスクリーンと吸引を使用する等の乾式法のいずれかにより燃料電池等の電気化学セルの電極のガス拡散電極の触媒層及び／又はガス拡散層として構成すると、均一に分布するフッ素化ポリオレフィンがほぼ完全に触媒層又はガス拡散層のカーボンブラック粒子を被覆し、従って長時間運転を継続しても、電解液の浸透による触媒性能の劣化が生ずることが殆どなく、長寿命が確保される。

#### 【0017】

【実施例】次に本発明に係わるポリオレフィン被覆カーボン担体の製造方法等に関する実施例を説明するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】カーボンブラック（デンカ・ブラック）及びポリエチレン（三井石油化学株式会社製U1tZexのペレット状サンプル）を68：32（重量比）となるように秤量し、混合後、n-ヘキサン中に投入し、スラリー化した。

【0018】170℃及び11kg/cm<sup>2</sup>の高温高压条件で10時間攪拌し前記ポリエチレンを十分に溶媒和させた後、水冷により急速に冷やした。次いでこのポリエチレンを被覆したカーボンブラックのn-ヘキサン懸濁液を、ノズル内径が0.7mmで内部を100℃に加熱したスプレーの内部に入れ、噴霧圧1kg/cm<sup>2</sup>、送液速度5g/分で大気中に噴霧したところ、粒径が7～13μmのポリエチレン被覆カーボンブラック粒子が得られた。その粒径分布を図1のグラフに示した。図1のグラフの横軸は対数目盛りである。次いでこのポリエチレン被覆カーボンブラック粒子をフッ素ガス10%を含むアルゴンガス中でフッ素化してフッ素化ポリエチレン被覆カーボンブラック粒子を得た。

【0019】当初、熱処理前のポリエチレン担持時、及び噴霧乾燥後のカーボンブラックの比表面積は、それぞれ74m<sup>2</sup>/g、34m<sup>2</sup>/g及び30m<sup>2</sup>/gであり、熱処理前及び熱処理後の当初比表面積に対する減少率は-54%及び-60%であった。図2～図5は、一連の製造工程におけるカーボンブラック粒子の表面組織を示す顕微鏡写真であり、図2aは未処理のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図2bは同じく500倍顕微鏡写真、

図3aはポリエチレン被覆後のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図3bは同じく500倍顕微鏡写真、図4aは熱処理後のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図4bは同じく500倍顕微鏡写真、図5aはフッ素化後のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図5bは同じく500倍顕微鏡写真である。

#### 【0020】

【比較例1】水冷による急冷までは実施例1と同一操作を行ない、その後濾過し得られたポリエチレン担持カーボンブラックを粉碎し、窒素雰囲気下のロータリキルン中190℃で1時間で熱処理を行ない、ポリエチレン被覆カーボンブラックとした。その粒径分布を図6のグラフに示した。図6のグラフの横軸は対数目盛りである。当初、熱処理前のポリエチレン担持時、及び熱処理後のカーボンブラックの比表面積は、それぞれ74m<sup>2</sup>/g、34m<sup>2</sup>/g及び28m<sup>2</sup>/gであり、熱処理前及び熱処理後の当初比表面積に対する減少率は-54%及び-62%であった。図1と図6のグラフを比較すると、図1のカーボンブラックの粒径分布が粒径約10μmの中心とする正規分布で均一で細かい粒径を有するのに対し、図6では最大粒径頻度は約80μmで粒径が粗かつ粒径分布も均一でないことが判る。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明は、ポリオレフィンとカーボン担体を、該ポリオレフィンを溶媒和できる溶媒中で、ポリオレフィンの融点以上で混合し、急冷後、噴霧乾燥により前記溶媒を除去し、前記カーボン担体上にポリオレフィンの均一被膜を形成することをポリオレフィン被覆カーボン担体の製造方法（請求項1）である。溶媒和しかつ急冷されて析出したポリオレフィン、考えられ得る最小存在単位であり、これを下回る径のポリオレフィンは事実上存在しない。従って該溶媒和しカーボン担体上に担持されたポリオレフィンと該カーボン担体との接触点のサイト数もほぼ極限值に近く、従ってこれを溶融してカーボン担体上に析出させて生成するポリオレフィン被覆カーボン担体上のポリオレフィンとカーボン担体との接触効率が最大であり、ポリオレフィンは最大分散度でカーボン担体上に分布している。

【0022】つまり前記溶媒和により製造されるポリオレフィン被覆カーボン担体のポリオレフィンは考えられ得る最高の均一性を有し、この均一性のレベルは当然従来技術では達成し得なかったレベルである。本発明では更に、前記溶媒を除去するために従来の加熱乾燥を使用せず噴霧乾燥を採用するため、前記加熱乾燥により生ずる粒子の凝集や成長がなく、前述の考えられ得る最高の均一性が維持される。

【0023】前記噴霧乾燥は請求項2で特定した条件で行なうことにより特に望ましいポリオレフィン被覆カーボン担体得られる。前記ポリオレフィンの溶媒和に使用できる溶媒としては、n-ヘキサン、n-ペンタン、

n-ヘプタン、ジオキサン及びクロロホルム等があり（請求項3）、なかでもn-ヘキサンを使用することが望ましい。このように本発明により製造されるポリオレフィン被覆カーボン担体のポリオレフィンの均一性は考えられる最高程度である。

【0024】従って該ポリオレフィン被覆カーボン担体をフッ素化して得られるフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体（請求項4）のフッ素化ポリオレフィンの均一性も考えられる最高程度になる。本発明に係わる前記ポリオレフィン被覆カーボン担体及びフッ素化ポリオレフィン被覆カーボン担体は、最終的には燃料電池等の電気化学セルのガス拡散電極を構成する触媒層及び／又はガス拡散層の構成要素である触媒粒子として使用される（請求項5）ことが多く、該ガス拡散電極は触媒粒子を被覆するフッ素化ポリオレフィンが最高の均一性を有しているため、最高の撥水性と最長の寿命及び該撥水性に

基づく最高のガス透過性を獲得できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリオレフィン被覆カーボンブラックの粒径分布を示すグラフ。

【図2】図2aは未処理のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図2bは同じく500倍顕微鏡写真。

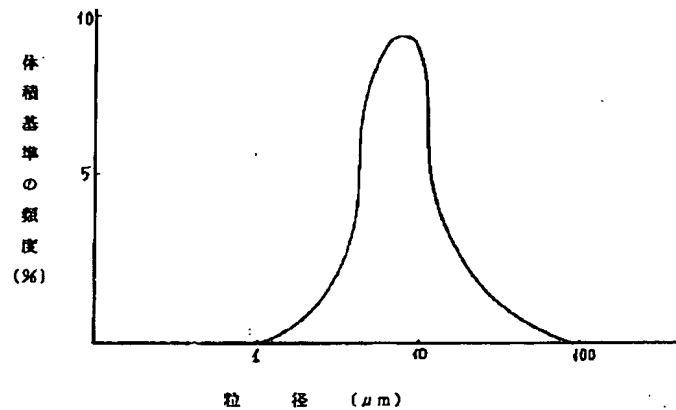
【図3】図3aはポリエチレン被覆後のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図3bは同じく500倍顕微鏡写真。

【図4】図4aは熱処理後のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図4bは同じく500倍顕微鏡写真。

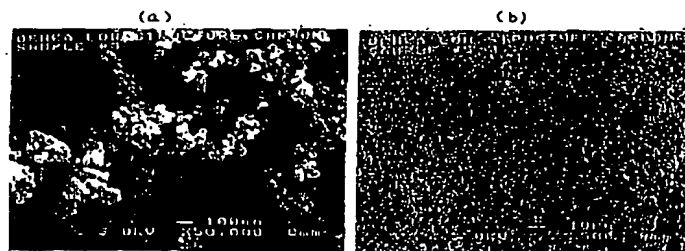
【図5】図5aはフッ素化後のカーボンブラック粒子の5万倍顕微鏡写真、図5bは同じく500倍顕微鏡写真。

【図6】比較例1で得られたポリオレフィン被覆カーボンブラックの粒径分布を示すグラフ。

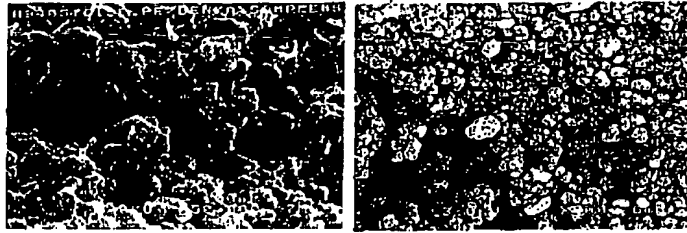
【図1】



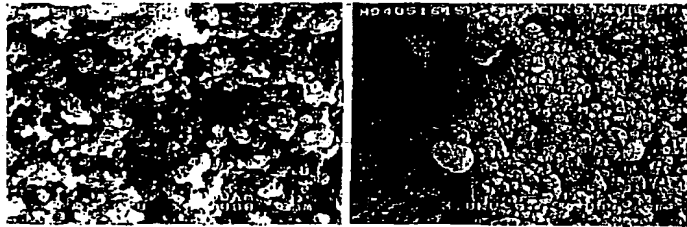
【図2】



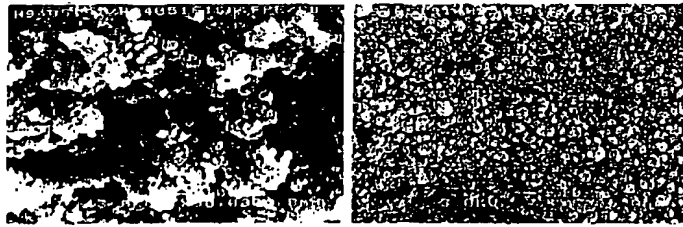
【図 3】



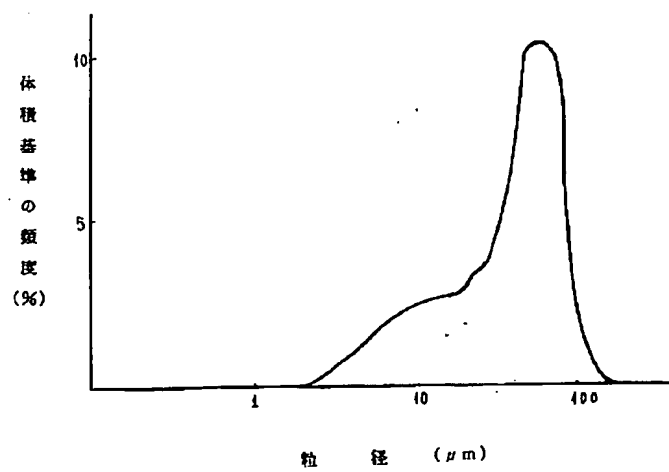
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成7年8月7日

【手続補正1】

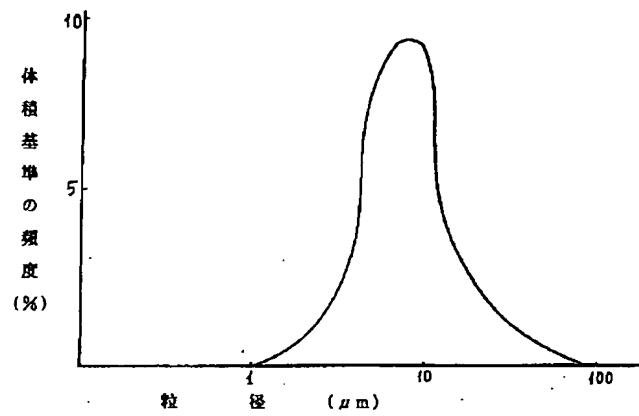
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

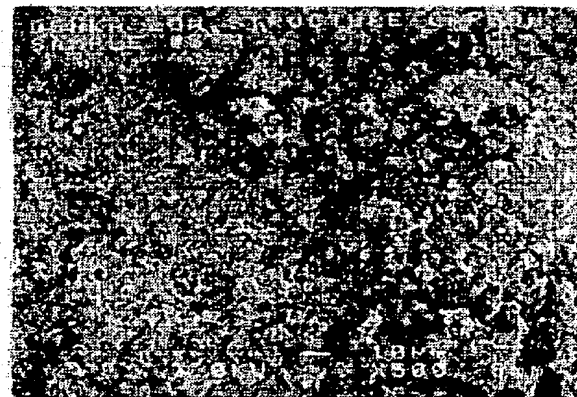


【図2】

(a)

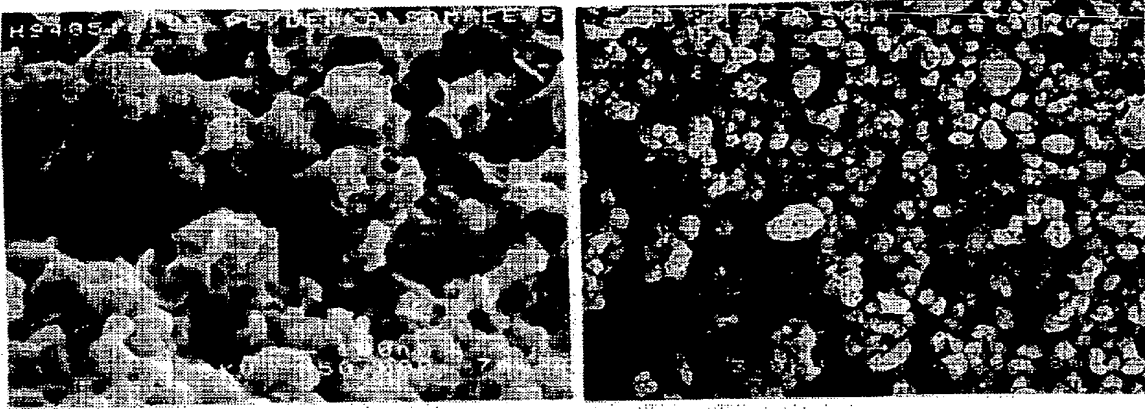
図面代用写真

(b)



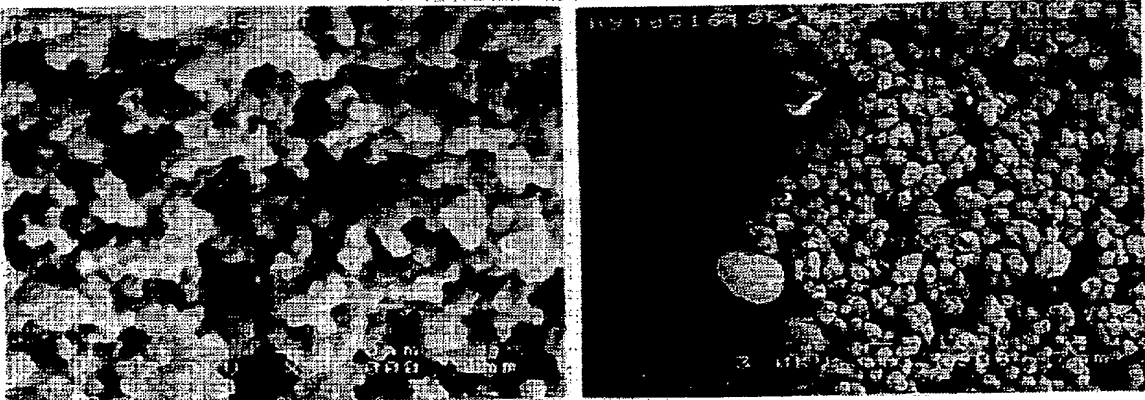
【図 3】

図面代用写真



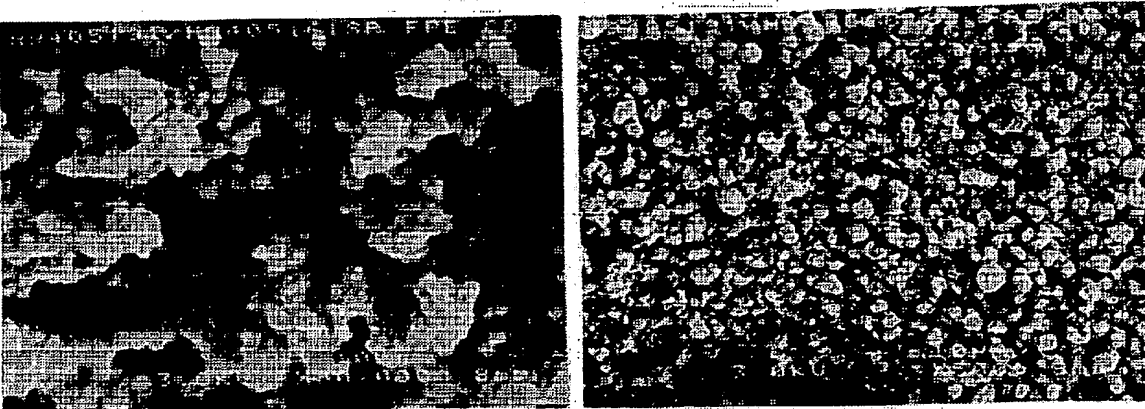
【図 4】

図面代用写真



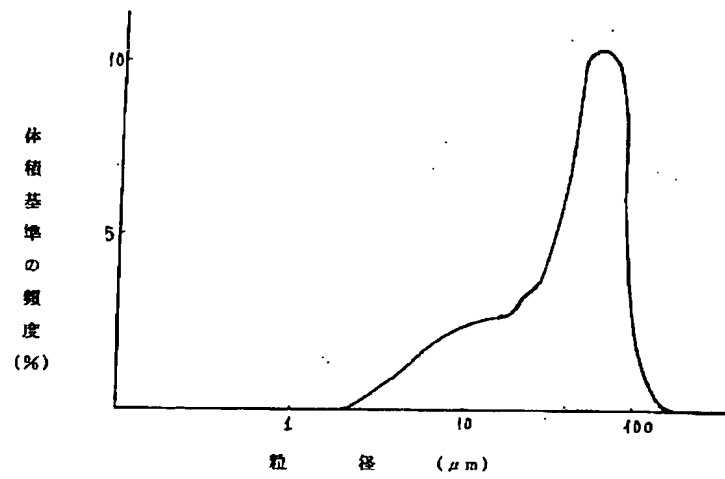
【図 5】

図面代用写真





【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B 0 5 D 7/00

H 0 1 M 4/88

識別記号

庁内整理番号

F I

B 0 5 D 7/00

H 0 1 M 4/88

技術表示箇所

K

H